

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/013617 A2

(51) Classification Internationale des brevets⁷ :
G01N 21/49

(74) Mandataire : LEHU, Jean; c/o BREVATOME, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002411

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt International : 30 juillet 2003 (30.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09755 31 juillet 2002 (31.07.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 PARIS
CEDEX 16 (FR). UNIVERSITE JEAN MONNET [FR/FR]; 23 rue du Docteur Paul Michelon, F-42023
SAINT ETIENNE CEDEX 2 (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

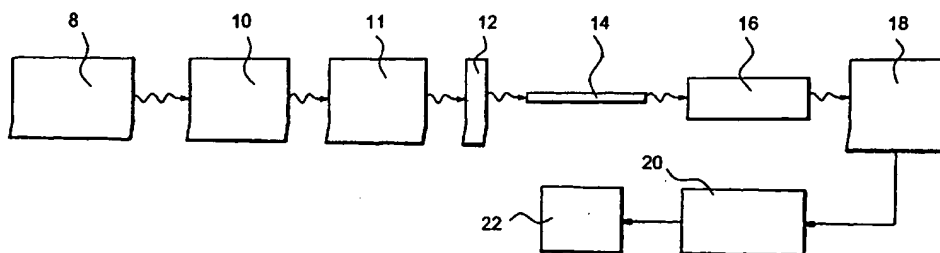
(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : MOTTIN,
Stéphane [FR/FR]; 4 Lotissement La Manade, F-42530
SAINT GENEST LERPT (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE DIFFERENTIAL SPECTROPHOTOMETRY OF NON-CLEAR MEDIA BY
MEANS OF SPECTRO-TEMPORAL IMAGING IN COUNTING MODE

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF DE SPECTROPHOTOMETRIE DIFFERENTIELLE DE MILIEUX NON LIMPIDES
PAR IMAGERIE SPECTRO-TEMPORELLE EN MODE COMPTAGE



(57) Abstract: Disclosed are a method and a device for the differential spectrophotometry of non-clear media by means of spectro-temporal imaging in counting mode. In order to analyze a non-clear medium, said medium is illuminated by at least one light pulse, a spectral and temporal transmission image is obtained of the illuminated medium in counting mode, and the image and the derivatives thereof are processed in order to obtain information on the non-clear medium. The invention applies to the analysis of diffusing and absorbing media, e.g. milk.

(57) Abrégé : Procédé et dispositif de spectrophotométrie différentielle de milieux non limpides par imagerie spectro-temporelle en mode comptage. Selon l'invention, pour analyser un milieu non limpide, on éclaire ce milieu par au moins une impulsion lumineuse, on acquiert, à partir du milieu ainsi éclairé, une image spectrale et temporelle de transmission, en mode comptage, et l'on traite l'image et ses dérivées pour acquérir des informations sur le milieu non limpide. L'invention s'applique à l'analyse de milieux diffusants et absorbants, par exemple le lait.

PROCEDE ET DISPOSITIF DE SPECTROPHOTOMETRIE
DIFFERENTIELLE DE MILIEUX NON LIMPIDES PAR IMAGERIE
SPECTRO-TEMPORELLE EN MODE COMPTAGE

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé et un dispositif de spectrophotométrie impulsionnelle.

L'invention s'applique à l'analyse de
10 milieux qui ne sont pas limpides et trouve des applications dans divers domaines, notamment :

- l'analyse du lait et des produits dérivés de ce dernier,
- le contrôle de produits tels que les
15 viandes, les œufs, les fruits et les poissons,
- le contrôle des boues,
- le contrôle des déchets industriels,
- le domaine médical et
- l'analyse des milieux granulaires, poreux
20 ou fracturés.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

On connaît déjà diverses techniques de spectrophotométrie de milieux limpides.

25 On connaît en particulier des techniques de spectrophotométrie de milieux limpides, permettant de mesurer l'absorption sur l'ensemble d'un spectre, sans balayage, en particulier à l'aide de détecteurs comportant des barrettes de photodiodes.

Ces techniques autorisent la spectrophotométrie différentielle et les analyses de mélanges de colorants en temps réel, dans le cas de tels milieux limpides et même dans le cas de milieux
5 très peu diffusifs.

Précisons dès maintenant que la présente invention permet de déterminer les dérivées partielles premières, secondes et n-ième des flux photoniques mesurés par rapport à la longueur d'onde et au temps,
10 en plus des informations que ces techniques connues permettent d'obtenir.

On connaît aussi diverses techniques de spectroscopie résolue en temps ("time-resolved spectroscopy") : pour la fluorescence résolue en temps,
15 on a déjà proposé l'imagerie spectro-temporelle de fluorescence.

Une telle imagerie donne accès à des distributions spectrales et temporelles, qui sont spécifiques de l'analyse des temps de déclin ("decay
20 times") de fluorescence à plusieurs composantes.

Il convient cependant de noter que l'intérêt de la spectrophotométrie impulsionnelle différentielle pour l'imagerie spectro-temporelle de transmittance, avec une source lumineuse impulsionnelle
25 à large spectre, n'est ni divulgué ni suggéré dans l'art antérieur (tel que le document WO 01/22063 A1). Seules les résolutions spectrales et temporelles avaient été explicitées mais jamais l'utilisation des dérivées partielles en fonction du temps de vol et/ou
30 du spectre n'avait été envisagée en vue d'une analyse chimique et physique des milieux non limpides.

Il convient en outre de noter que, dans le cadre de l'imagerie spectro-temporelle de transmittance des milieux non limpides, le mode de comptage de photo-électrons uniques ("single photo-electrons"), ou SPE, est aussi puissant que pour l'imagerie spectro-temporelle de fluorescence car il permet de mesurer les flux photoniques non en unité arbitraire mais en unité de comptage d'évènement. Ceci permet aussi une plus grande dynamique de mesure.

Le mode de comptage est réalisé par binarisation de l'image par seuillage. Cette binarisation provoque la mise à zéro du bruit de la chaîne de détection. Cette opération non linéaire de seuillage autorise l'utilisation d'une fenêtre d'intégration sur un temps très long (pouvant dépasser plusieurs heures). Ce mode permet de compter des évènements rares liés aux photons non absorbés ayant séjourné un long moment dans le milieu d'étude. Ces photons « rescapés » portent une très forte valeur informative sur le volume sondé. La détection d'une zone de pixel attribuable à ce photo-électron est réalisée par seuillage et traitement adéquat. Le mode comptage incorpore la réduction de cette zone (en forme de disque ou de géométrie spécifique) à un seul pixel ou à des coordonnées à une échelle subpixel.

On se reportera aussi au document suivant :

S. Anderson-Engels et al., "Multispectral tissue characterization with time resolved detection of diffusely scattered white light" Optics Letters (1993) 18, pp. 1697-1699.

Cependant, ce document a été très peu exploité et reste limité au domaine de l'optique des tissus ("tissue optics"), sans aucune mention d'une application à la chimie analytique ni d'aspects
5 probabilistes et statistiques de ce type d'imagerie (tels que le comptage de SPE et l'utilisation des dérivées partielles) .

Pour ce qui concerne le comptage, on se reportera aussi au document suivant et aux brevets
10 déposés par Hamamatsu au début des années 90:

Watanabe M., Koishi M., Fujiwara M., Takeshita T. and Cieslik W. (1994) Development of a new fluorescence decay measurement system using two-dimensional single-photon counting. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem* 80, 429-432.
15

Cependant ce document est orienté vers le « two-dimensional single-photon counting » en émission de lumière par fluorescence ou en tout autre émission à une autre longueur d'onde que la source initiale mais
20 jamais en transmittance et en particulier en transmittance d'un laser blanc impulsif.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention propose un procédé et
25 un dispositif d'analyse d'un milieu non limpide.

En particulier, l'invention vise à mesurer globalement et in situ des concentrations, ou des variations de concentrations, d'absorbeurs et de diffuseurs dans un milieu non limpide.

30 De façon précise, la présente invention a pour objet un procédé de spectrophotométrie

différentielle, pour analyser un milieu non limpide, ce procédé étant caractérisé en ce que :

- on éclaire le milieu non limpide par au moins une impulsion lumineuse permettant l'utilisation ultérieure de la dérivée partielle, en fonction de la longueur d'onde, d'au moins une image spectro-temporelle de transmission acquise à partir du milieu ainsi éclairé,

- on acquiert, à travers au moins un collecteur de lumière, à partir du milieu ainsi éclairé, au moins une image spectro-temporelle de transmission en mode comptage permettant l'utilisation ultérieure des dérivées partielles de l'image en fonction de la longueur d'onde et du temps de vol de l'impulsion lumineuse, et

- on traite l'image et ses dérivées partielles en fonction de la longueur d'onde et du temps de vol pour acquérir des informations sur le milieu non limpide.

Selon un mode de mise en œuvre préféré du procédé objet de l'invention, on exploite, en vue de détecter une singularité d'absorption et/ou de diffusion, les photons hyperdiffusifs non absorbés par le milieu sur un large domaine spectral autorisant l'utilisation des opérateurs dérivés, ces photons hyperdiffusifs ou rescapés étant émis par le milieu lors de l'éclairement de celui-ci.

De préférence, on utilise conjointement le temps de vol de l'impulsion lumineuse et des données spectrales pour établir une carte d'identité du milieu non limpide et les dérivées partielles associées.

L'exploitation judicieuse de la nature statistique de cette carte d'identité permet de qualifier les échelles et les modes d'homogénéisation du milieu sondé vis-à-vis des teneurs en absorbeurs et diffuseurs.

5 On peut éclairer le milieu non limpide par une unique impulsion lumineuse à large spectre.

 Selon un mode de mise en œuvre particulier du procédé objet de l'invention, on exploite, en vue de qualifier le degré d'homogénéisation du milieu sondé ou
10 de détecter une singularité d'absorption et/ou de diffusion, les dérivées partielles liées aux variations en temps de vol et en spectre des photons diffusifs et ergodiques non absorbés sur un large domaine spectral par le milieu, ces photons diffusifs et ergodiques
15 étant émis par le milieu lors de l'éclairement de celui-ci.

 On peut utiliser conjointement les dérivées partielles liées au temps de vol de l'impulsion lumineuse et aux données spectrales pour établir une
20 carte d'identité spectro-temporelle du milieu non limpide.

 On peut éclairer le collecteur sans sonder le milieu et en même temps le milieu non limpide par une ou plusieurs impulsions lumineuses autorisant une
25 imagerie spectro-temporelle dérivable par rapport à la longueur d'onde et au temps, à deux pics simulant un double faisceau.

 La présente invention concerne aussi un dispositif de spectrophotométrie différentielle, pour
30 analyser un milieu non limpide, ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- une source lumineuse impulsionnelle pour éclairer le milieu non limpide et permettant l'utilisation ultérieure de la dérivée partielle, en fonction de la longueur d'onde, d'une image spectrale et temporelle de transmission acquise à partir du milieu ainsi éclairé,

- des moyens d'acquisition, à partir du milieu ainsi éclairé, d'une image spectrale et temporelle de transmission, avec ou sans balayage spectral, en mode de comptage, et avec un pas en longueur d'onde et un pas en temps permettant l'utilisation ultérieure des dérivées partielles de l'image en fonction de la longueur d'onde et du temps de vol de l'impulsion lumineuse, et

- des moyens de traitement de cette image, considérée comme le moment d'ordre zéro, et de ses dérivées partielles en fonction de la longueur d'onde et du temps, pour acquérir des informations sur ce milieu.

Selon un premier mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention, la source lumineuse impulsionnelle comprend des moyens de génération non linéaire d'impulsions lumineuses femtosecondes ou picosecondes ou nanosecondes permettant l'utilisation de la dérivée partielle en fonction de la longueur d'onde.

Selon un deuxième mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention, la source lumineuse impulsionnelle comprend des moyens de génération et d'amplification de continuum femtoseconde ou picoseconde ou nanoseconde d'un continuum, le

continuum permettant directement (sans balayage) l'utilisation de la dérivée partielle en fonction de la longueur d'onde.

Les moyens d'acquisition peuvent comprendre
5 une caméra à balayage de fente en mode comptage ou une caméra à balayage de fente de comptage de photo-électron unique, en mode d'opération monocoup ou en mode d'opération synchro-scan ou en mode analogique.

10 On propose en outre un procédé de spectrophotométrie conforme au procédé objet de l'invention et permettant l'établissement d'une véritable carte d'identité optique du volume sondé, c'est-à-dire d'une fidèle signature de la nature
15 statistique du milieu vis-à-vis des teneurs plus ou moins homogènes des diffuseurs et des absorbeurs, cette carte d'identité optique étant sous la forme d'une ou plusieurs images spectro-temporelles permettant d'avoir accès simultanément aux distributions temporelles pour
20 une fenêtre spectrale donnée, aux distributions spectrales pour un intervalle de temps donné, aux dérivées partielles de ces deux distributions ainsi qu'à leurs intégrales.

On propose aussi un procédé de
25 spectrophotométrie et tomographie conforme au procédé objet de l'invention, dans lequel on utilise conjointement les dérivées partielles, par rapport à la longueur d'onde, au temps de vol et à l'espace, des images spectro-temporelles et des modes monopoints avec
30 balayage spatial ou des modes multipoints commutés des zones d'injection et/ou des zones de collection de la

lumière, l'utilisation des dérivées partielles de type espace étant alors possible et permettant de traiter certains cas de densité non constante dans le volume sondé, ce procédé de tomographie avec des
5 différentielles d'image spectro-temporelle permettant, d'une part, un repérage d'une singularité de la concentration d'absorbeurs et/ou de diffuseurs et, d'autre part, une identification moléculaire de ces absorbeurs, les injections et collections de la lumière
10 pouvant être réalisées soit à la surface soit au sein du volume.

On propose également un procédé de spectrophotométrie différentielle conforme au procédé objet de l'invention, dans lequel on utilise
15 conjointement les dérivées partielles, par rapport à la longueur d'onde et au temps, de l'imagerie spectro-temporelle de transmittance et le mode de comptage par binarisation de l'image puis détection d'une zone de pixel attribuable à un photo-électron et réduction de
20 cette zone à un seul pixel allumé, ou à une échelle subpixel, afin d'augmenter la dynamique et de qualifier la mesure en photo-électron unique.

Selon un mode de mise en œuvre particulier du procédé objet de l'invention, on exploite, en vue de
25 mesurer de très faibles variations d'un absorbeur, les dérivées partielles en temps et en longueur d'onde de la queue temporelle liée aux photons ergodiques diffusés par le milieu lors de l'éclairement de celui-ci.

30 On peut exploiter, en vue de mesurer ou d'homogénéiser des teneurs d'absorbeurs et/ou

diffuseurs, l'imagerie spectro-temporelle et les opérateurs $\partial/\partial t$, $\partial^2/\partial t^2$, $\partial/\partial \lambda$, $\partial^2/\partial \lambda^2$, $\partial^2/\partial t \partial \lambda$ jusqu'aux ordres supérieurs, ces opérateurs s'appliquant à l'image spectro-temporelle.

5 Ainsi, l'imagerie spectro-temporelle utilisée dans la présente invention permet d'avoir accès à des opérateurs du type $\partial^n/\partial t^m \partial \lambda^{n-m}$ avec $m < n$.

 Dans la présente invention, on peut utiliser conjointement les fluctuations des images spectro-temporelles de transmittance et les opérateurs associés (pour les fluctuations sur un temps
10 macroscopique par exemple à l'échelle de la seconde, l'opérateur $\partial/\partial t_{\text{macroscopique}}$ et les dérivées nièmes) afin d'effectuer des mesures dynamiques d'opacimétrie, de
15 colorimétrie et de granulométrie.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

 La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation
20 donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un dispositif conforme à l'invention,
- 25 - la figure 2 illustre schématiquement l'image spectro-temporelle de transmission en enregistrant l'impulsion blanche avant les milieux à sonder et en même temps l'impulsion transmise par ces milieux avec le dispositif de la figure 1,

- la figure 3 illustre schématiquement l'image spectro-temporelle de transmission fournie par les moyens d'affichage que comporte le dispositif de la figure 1,

5 - la figure 4 illustre schématiquement des exemples de la nature statistique des milieux à deux phases que l'on peut étudier avec l'invention, et

- la figure 5 est une vue schématique d'un exemple du dispositif de l'invention.

10

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

On explique d'abord le principe général de l'invention qui concerne en particulier l'exploitation
15 de photons « ergodiques » ou « rescapés » pour la chimie analytique.

Dans un milieu limpide, le passage de la mesure d'une transmittance optique à une concentration (ou à plusieurs concentrations de divers colorants) est
20 obtenu par la classique loi de Beer-Lambert, qui est utilisée largement en spectrophotométrie.

L'invention consiste notamment à étendre cette approche à des milieux non transparents, par exemple des boues industrielles, des milieux contenant
25 des suspensions, du lait, du fromage, de la viande, des tissus biologiques, et plus généralement à des milieux turbides c'est-à-dire des milieux diffusants et absorbants.

L'invention peut être considérée comme une
30 généralisation de la spectrophotométrie classique continue; elle peut être présentée comme une technique

de colorimétrie et d'opacimétrie des milieux complexes.

Elle permet aussi de qualifier le degré d'homogénéité d'un milieu sondé et de discerner quand les grandeurs de concentration moyenne d'absorbants
5 et/ou de diffuseurs ont un sens pour le volume d'intérêt (volume considéré du milieu).

Avec l'utilisation des dérivées partielles, l'invention exploite en particulier les photons hyperdiffusifs non absorbés sur un large domaine
10 spectral, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, et sur un large domaine de temps de vol, pour détecter une singularité d'absorption et/ou de diffusion dans un volume constitué de matériaux par exemple granulaires, poreux ou fracturés.

15 Les événements rares de comptage de tels photons, constituant les photons ergodiques, portent une information importante de valeur moyenne volumique dont le sens statistique peut notamment être comparé aux taux de survie. Il faut noter que l'on mesure les
20 propriétés d'absorption par des photons non absorbés et donc survivants.

Les dérivées partielles par rapport à la longueur d'onde permettent de séparer les caractères de monotonie différents entre absorption et diffusion. Les
25 dérivées partielles par rapport au temps de vol déterminent des critères objectifs et sensibles sur la nature du couplage entre les modes diffusifs liés à l'organisation macroscopique et mésoscopique du milieu et sur les absorptions moléculaires. Les dérivées
30 partielles croisées permettent de lever les incertitudes de conjonction entre les diverses

propagations et absorptions.

A la fin de la présente description, on donne un exemple de méthode d'utilisation des dérivées partielles de l'image spectro-temporelle.

- 5 Si les modes de diffusion restent constants, l'invention permet de détecter de très faibles variations d'absorption du fait de l'augmentation des trajets et de la probabilité d'absorption qui correspondent aux photons considérés.
- 10 Pour une distribution constante d'absorbeurs (si le milieu est isotrope à de multiples échelles, et pour une même densité moyenne), l'invention permet de détecter de faibles variations de diffusion.

- Du point de vue technique, l'invention
- 15 repose sur l'obtention et l'analyse d'une imagerie spectro-temporelle de transmission sans balayage spectral en vue de l'utilisation des opérateurs de type dérivée partielle. Cette imagerie spectro-temporelle différentielle est obtenue par le couplage d'une source
- 20 lumineuse impulsionnelle à large spectre, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, et d'une caméra à balayage de fente ("streak camera") en mode de comptage ou en mode analogique.

- La réponse impulsionnelle d'un volume
- 25 d'intérêt donne accès à la fonction de transfert optique sous la forme d'une image dans un repère dont le premier axe est une fenêtre spectrale et dont le deuxième axe est une fenêtre temporelle qui correspond à une déflexion temporelle.

- 30 L'utilisation conjointe du temps de vol de la lumière et des données spectrales et de leurs

dérivées autorise l'établissement d'une véritable "carte d'identité optique" du volume sondé, c'est-à-dire d'une véritable signature de la nature statistique du milieu vis-à-vis des teneurs plus ou moins homogènes des diffuseurs et des absorbeurs.

De manière imagée, en assimilant grossièrement les photons à des « marcheurs », et afin de souligner l'importance des aspects statistiques, on peut considérer le procédé optique proposé comme suit.

10 A un instant donné des milliards de marcheurs sortent d'un stade en un temps très bref. Chaque marcheur a un maillot de couleur pouvant aller du bleu au rouge suivant sa taille, les bleus étant les plus grands. Chaque marcheur va à une vitesse

15 « moyenne » de l'ordre de 0,214mm/ps, les bleus étant légèrement plus lents en moyenne que les rouges.

Le dispositif de comptage est à une certaine distance connue de ce stade. Entre ce point d'observation et le stade, se situent les milieux à

20 étudier, qui, d'une manière très imagée et quasiment en deux dimensions, peuvent être une ville complexe.

L'observateur compte le nombre de marcheurs suivant leurs couleurs et il cumule ses comptages pour une fenêtre temporelle par exemple toutes les 2ps sur

25 un intervalle de temps de par exemple 960ps (2ps/pixel*480pixels). Cette série de 480 points est directement utilisée pour approximer les dérivées partielles en fonction du temps de transport.

Certains de ces marcheurs sortent

30 directement du stade à l'endroit où le dispositif de comptage est positionné. Ce sont des photons dits

serpentiles ou balistiques. Ils ont été beaucoup étudiés et ont fait l'objet de nombreux brevets car ils autoriseraient en particulier une imagerie par projection comme en radiographie X. Les photons
5 « ergodiques » sont les photons qui ont les temps de contact les plus longs avec les milieux à étudier. Entre ces deux cas extrêmes, de nombreux modes de transport sont possibles. Et les dérivées partielles diagnostiquent la nature de ces modes. Ce n'est pas
10 seulement la distribution temporelle mais ce sont surtout les variations de distribution temporelle de ces marcheurs entre les serpentiles et les ergodiques qui apportent une information sur la nature statistique de l'exploration des milieux. Les variations de la
15 distribution spectrale de ces marcheurs renseignent surtout sur la nature statistique de la « mort » par absorption de ces marcheurs. Finalement, c'est en enregistrant les deux distributions simultanément et en déterminant leurs dérivées partielles que l'on obtient
20 la carte d'identité des milieux sondés.

Dans les milieux limpides, entre le stade et le lieu de comptage, on peut réduire le problème du volume sondé à une longueur, d'où un espace de travail dont la dimension est égale à 1.

25 Dans les milieux non limpides et non forcément homogénéisables, le problème demeure de nature volumique et sa dimension « pseudo-fractale » (c'est-à-dire la dimension de l'espace de travail) est comprise entre 1 et 4 et constitue une inconnue.

30 L'exemple imagé de la ville est en fait un cas où la dimension de l'espace de travail est comprise

entre 1 et 3 si les lieux de transports sont tous sur une même surface.

Pour les dimensions 1 et 2 et dans le cas simple d'un treillis, le mathématicien G. Pólya a
5 montré en 1921 que la probabilité pour que le marcheur aléatoire revienne en son point d'origine est égale à 1 (au bout d'un temps infini). Ici, l'ensemble des points d'un treillis est sans aucune absorption. Pour les dimensions supérieures à 2 ce n'est plus le cas. On
10 obtient les célèbres constantes de Pólya [voir Glasser, M. L. et Zucker, I. J. "Extended Watson Integrals for the Cubic Lattices." *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 74, 1800-1801, 1977]. Pour les dimensions 3 et 4, les probabilités valent respectivement 0,340537 et 0,1932.

15 Ainsi, même avec un mode de diffusion simple (marcheur aléatoire) sur un treillis de dimension 3 et même avec un temps d'intégration très grand, les photons ergodiques ne peuvent sonder totalement le volume. Si le milieu tend vers la
20 dimension 2, les photons ergodiques peuvent tendre vers un sondage quasi-complet pour un milieu très très faiblement absorbant. Malheureusement, les modes de structuration des diffuseurs et des absorbeurs sont loin de ces cas simples. L'utilisation de la
25 spectrométrie différentielle en longueur d'onde et en temps de vol, avec des déplacements des points sources et/ou des points de détection devrait permettre de traiter l'ensemble des cas réels, qui sont loin d'un simple treillis de dimension entière.

30 Un dispositif correspondant à ce qui précède est schématiquement illustré sur la figure 1 où

l'on voit un volume d'intérêt V, une source lumineuse impulsionnelle à large spectre S, un point d'impact P d'une impulsion émise par cette source sur le volume V, des moyens 2 de détection de la lumière ayant traversé le volume V, des moyens électroniques 4 de traitement des signaux fournis par les moyens 2 qui sont également appelés "collecteur" (et qui peuvent être, par exemple, une fibre optique, une lentille ou une micro-caméra) et des moyens 6 d'affichage dont sont munis les moyens 4.

La figure 2 illustre schématiquement l'image spectro-temporelle de transmission en enregistrant l'impulsion blanche avant les milieux à sonder et en même temps l'impulsion transmise par ces milieux.

On y voit la fonction instrumentale (suivant l'image des marcheurs, la convolution de la sortie du stade et de la détection sans passer par la ville, dans l'air par exemple) avant le milieu (I) et après le milieu (II). On a porté en abscisse la longueur d'onde λ de la lumière (en nanomètres) et en ordonnée le temps t (typiquement en picosecondes par pixel).

Le dispositif et le procédé objet de l'invention permettent l'enregistrement de la fonction instrumentale et de la réponse optique au travers des milieux sondés. Cet enregistrement est alors réalisé en même temps, simulant un double faisceau par porte temporelle adaptée, assez espacée pour éviter une accumulation (« pile-up »).

La figure 3 illustre schématiquement l'image spectro-temporelle de transmission fournie par

les moyens d'affichage 6, avec l'enregistrement de seulement la fonction instrumentale ou seulement la réponse optique au travers des milieux sondés. La longueur d'onde λ (en nanomètres) est portée en abscisse et le temps t (typiquement en picosecondes par pixel) en ordonnée. On précise que l'image a correspond, dans l'exemple représenté, au comptage de photo-électrons en mode analogique.

Soit I_0 l'intensité de la lumière incidente qui va traverser le volume V , suivant la notation classique utilisée en spectrophométrie de Beer-Lambert des milieux limpides. Dans cette spectrométrie non impulsionnelle, il est très courant d'avoir des dispositifs avec deux faisceaux, l'un passant par la cuve colorée et l'autre permettant de mesurer ce I_0 .

L'invention permet aussi de réaliser une imagerie spectro-temporelle "à deux coups" grâce au caractère impulsionnel: on réalise la mesure de I_0 ou de la fonction instrumentale, c'est-à-dire de la convolution de la sortie du stade et de la détection sans les milieux à étudier, vis-à-vis des analyses du temps de vol des photons. On précise que la mesure de I_0 peut être réalisée grâce à une fuite de lumière, avant la propagation dans le volume V , ou de façon séquentielle.

On précise qu'en mode inférieur à 1000 femtosecondes, l'énergie envoyée est contenue dans une impulsion de longueur équivalente inférieure à 0,3mm dans le vide. Mais si l'objet à analyser a des grandeurs caractéristiques de l'ordre d'une centaine de mètres, on peut utiliser des impulsions nanosecondes

comme celles qui sont fournies par les lampes-flash à hydrogène, et des temps de déflexion d'une centaine de nanosecondes.

Cependant, pour des raisons de probabilité
5 d'absorption et surtout de niveau de comptage, l'invention est surtout utile pour sonder des volumes inférieurs à une dizaine de m^3 jusqu'à des volumes de l'ordre du mm^3 .

La limite inférieure du volume que l'on
10 peut sonder ne dépend que des performances du système de déflexion de la caméra à balayage de fente, sur laquelle on reviendra par la suite, car des sources à large spectre (et qui correspondent à des sources ultra-brèves de quelques fs) sont déjà connues.

15 On décrit maintenant un exemple du procédé objet de l'invention.

On commence par injecter, soit à la surface soit dans le volume de l'objet à mesurer, une impulsion ultracourte, à très large spectre dans la fenêtre
20 constituée par les domaines ultraviolet, visible et proche-infrarouge. Les exemples les plus connus de ce type d'impulsion sont les impulsions femtosecondes ultracourtes à large spectre en sortie d'oscillateur, les impulsions résultant de la génération d'un
25 continuum femtoseconde ou picoseconde et/ou de l'amplification d'un continuum.

L'injection et la collection de la lumière peuvent être réalisées soit en mode monopoint soit en mode multipoint avec ou sans déplacement automatique.

30 L'utilisation d'une pile d'images spectro-temporelles avec ce genre de déplacement permet une

tomographie optique c'est-à-dire (1) un repérage d'une singularité de la concentration d'absorbeurs et (2) une identification moléculaire de ces absorbeurs.

La collection peut être réalisée soit à la
5 surface soit au sein du volume.

La lumière collectée est analysée par un élément diffractant (spectrographe à réseau (« grating ») ou à prisme ou autre appareil de diffraction optique) permettant l'utilisation de la
10 dérivée en fonction de la longueur d'onde et couplé à une caméra à balayage de fente ou à tout appareil permettant de défléchir temporellement la lumière d'une fenêtre spectrale autorisant l'utilisation de la dérivée en fonction du temps de vol.

15 On obtient ainsi une image spectro-temporelle de "l'arc-en-ciel" défléchi temporellement, qui est dérivable. Différents modes d'analyse mathématique peuvent être mis en oeuvre pour résoudre les problèmes inverses qui visent à quantifier des
20 grandeurs homogénéisables du milieu traversé.

Des aspects essentiels de l'invention sont l'utilisation de cette image et de ses dérivées partielles en tant que moyen qualifiant et quantifiant l'ensemble des propriétés optiques d'un objet et
25 l'arrivée à divers degrés de formation de moyenne volumique ou la décision de ne pas former une moyenne volumique.

Rappelons que, pour une longueur d'onde donnée, on définit généralement trois types de photons
30 suivant la distribution temporelle:

a) les photons balistiques qui sont les

premiers arrivés et n'ont pas connu un évènement de diffusion,

b) les photons serpentiles qui arrivent juste après les photons balistiques et restent
5 utilisables à des fins d'imagerie dans des milieux turbides, et qui malgré quelques évènements de diffusion gardent une information de leur direction initiale, et

c) les photons diffusifs qui arrivent bien
10 après les précédents.

Dans la présente invention, on considère aussi une quatrième classe, à savoir la classe des photons hyper-diffusifs ou ergodiques. Malgré leur long temps de contact avec le milieu (ou long temps de vol),
15 ceux qui sont mesurés ont été non absorbés comme les 3 autres classes.

Au delà de ces 3 ou 4 classes, l'invention se concentre sur les dérivées partielles en fonction de la longueur d'onde et du temps de vol et sur le mode
20 comptage.

La mesure de cette classe de photo-électrons uniques (SPE) hyperdiffusifs correspond à des événements très rares. Ces photons portent une information considérable et souvent décisive.
25 Malheureusement, il faut relativiser leur importance à cause de leur faible taux de comptage que permettent de compenser les modes de comptage.

De plus, suivant l'image du marcheur, il reste difficile de savoir si ces photons ergodiques ont
30 sondé l'ensemble du volume d'intérêt ou si ils sont restés piégés dans une singularité hyperdiffusante (cas

très éloigné du treillis idéal de Polya). Par contre, si le milieu se rapproche du treillis isotrope présentant une isoprobabilité, la moindre fluctuation de la teneur des absorbeurs leur est souvent fatale.

5 Mais, dans l'ensemble, la distribution spectrale, les variations de cette distribution (dérivée première) et les dérivées nièmes et les dérivées croisées de l'ensemble des photons et plus particulièrement des photons hyper-diffusifs permet de
10 lever ces types d'ambiguïté. La dynamique de la mesure est donc cruciale. Le passage en SPE accroît considérablement cette dynamique. Outre les axes longueur d'onde et déflexion temporelle, l'axe z en unités SPE est très important. L'imagerie spectro-
15 temporelle en mode comptage présente un très grand potentiel car elle atteint les limites de ces techniques optiques vis-à-vis de la dynamique de mesure surtout pour compter et accumuler ces photons ergodiques.

20 L'image des marcheurs est dangereuse. En fait, la propagation de la lumière dans un milieu dense est considérée comme une perturbation d'un champ d'induction électrique et d'un champ d'induction magnétique, tous deux oscillant avec une période de 1 à
25 3 femtosecondes (par exemple pour la fenêtre 300-900nm). La propagation de la lumière est alors réalisée par des dipôles, de tailles moléculaires, qui réinduisent un champ électromagnétique de manière amortie. La structure du milieu dense à des échelles
30 supramoléculaires induit différents régimes de diffusion/diffraction (Rayleigh, Mie, Fraunhofer).

Dans un milieu limpide, des phénomènes de diffusion ont lieu mais n'entraînent qu'une variation de direction (loi de la réfraction). L'écart-type de cette direction dépend des fluctuations locales de la densité et de l'amortissement des dipôles c'est-à-dire de la distribution de l'indice de réfraction n qui peut être souvent approximée par une distribution de Dirac. Par exemple, pour une température homogène fixée et pour une longueur d'onde donnée, n vaut 1,4.

On peut considérer tous les milieux diffusants comme un milieu polyphasique non périodique où diverses échelles plus ou moins proches de la longueur d'onde interviennent. Dans ce type de milieu, les ondes secondaires c'est-à-dire rémises par les dipôles oscillants n'interfèrent plus de manière constructive pour privilégier une direction.

Contrairement aux ondes quasi-directes (souvent nommées photons balistiques ou serpentiles), les ondes diffusives ont beaucoup moins retenu l'attention. Le cas des « photons ergodiques » fait qu'ils peuvent être considérés comme des ondes résiduelles avec un très fort déphasage ou un énorme retard. Ces photons ergodiques mesurés ont été de fait réémis par de nombreux dipôles oscillants non absorbants.

Ces photons hyperdiffusifs ont été souvent considérés comme étant les moins porteurs d'information.

S'il est vrai qu'ils peuvent être considérés comme pauvres du point de vue de l'optique géométrique et des techniques d'imagerie, ils sont

néanmoins riches d'une information de moyenne volumique au sens des marcheurs ou aussi au sens des ondes électromagnétiques. Par exemple, ces photons hyperdiffusifs sont de loin les plus sensibles à la
5 moindre singularité absorbante et plus globalement à la partie imaginaire des indices de réfraction.

L'auteur de la présente invention a trouvé que ces photons hyperdiffusifs sont susceptibles de former un excellent moyen pour sonder un volume
10 complexe et portent beaucoup d'informations sur ce volume exploré mais qu'il faut des degrés de liberté supplémentaires pour découpler l'absorption et les différents régimes d'induction/diffusion que permet la spectrométrie différentielle en spectre et en temps de
15 vol. Le mode de comptage met aussi en valeur cette analyse.

La pertinence de la réponse impulsionnelle à large spectre, et non à quelques longueurs d'onde discrètes, repose en partie sur le fait que

20 -les diffusions sont le plus souvent monotones en fonction de la longueur d'onde et

-les absorptions sont le plus souvent non monotones (existence de pic ou de trou), comme cela est bien connu en spectrophotométrie différentielle et en
25 chimiométrie optique.

Dans les classes de la distribution temporelle des photo-électrons mesurés, celles qui portent le plus d'information vis-à-vis du volume sondé sont les dernières classes, c'est-à-dire celles des
30 temps longs.

De plus, la probabilité de non-absorption

au bout d'un "trajet" de L mm varie comme $\exp(-L/L_a)$ où L_a (en mm) est la longueur d'absorption, ce qu'exprime la loi de Beer-Lambert. Plus le trajet augmente, plus la probabilité de non absorption diminue de manière exponentielle. Dans le cas de l'imagerie proposée dans la présente invention, on peut aussi parler d'imagerie logarithmique. La spectrométrie différentielle permet une utilisation judicieuse de ce caractère logarithmique.

10 En outre, le passage du "temps d'interaction" à la "longueur d'interaction" conduit à l'écriture de la vitesse moyenne.

Le problème géométrique est en fait plus compliqué. Ainsi, il n'est pas aisé de séparer un photon hyperdiffusif, qui est resté longtemps dans un petit volume en hypersondant ce dernier, de celui qui a sondé un volume plus grand et qui n'est pas passé deux fois sur le même site (dénommé trajet auto-excluant). On peut seulement affirmer que l'on connaît les points d'entrée et de sortie et son temps d'interaction.

20 Remonter à un trajet d'interaction nécessite des hypothèses ou des connaissances sur la structuration du milieu.

On précise que l'invention ne se limite pas à l'utilisation conjointe du spectre de transmission et de la distribution du temps de vol et de leurs dérivées partielles. Elle concerne aussi l'utilisation d'un déplacement des points d'impact et/ou de collection afin de réaliser une tomographie (mettant en œuvre des dérivées partielles de type espace). Avec ces degrés de liberté supplémentaires, les distributions spectrale et

temporelle permettent de mieux qualifier et situer dans un volume des singularités de teneur d'absorbeurs et/ou de diffuseurs.

Plus généralement l'imagerie spectro-temporelle permet d'avoir accès à l'opérateur $\partial^2/\partial t \partial \lambda$ et aux ordres supérieurs, avec la fonction peigne d'échantillonnage (par exemple 480 pixels pour 1,1ns et 640 pixels pour 180nm, étant entendu que cela peut changer suivant le polychromateur et la caméra utilisée au bout de la chaîne d'acquisition).

En spectrophotométrie différentielle classique, on n'a accès qu'aux opérateurs $d^n/d\lambda^n$, et, avec les techniques de temps de vol à quelques longueurs d'onde discrètes, aux opérateurs d^n/dt^n . En chemométrie classique, on ajoute les opérateurs $\partial^n/\partial C_i^n$, où C_i est la concentration du i-ième absorbeur, et les opérateurs croisés du type $\partial^2/\partial C_i \partial \lambda$. L'imagerie proposée dans la présente invention permet d'avoir accès à de nouveaux opérateurs.

Différents modes d'analyse mathématique peuvent être mis en oeuvre pour résoudre les problèmes inverses qui visent à quantifier des grandeurs homogénéisables du milieu traversé.

On pourra consulter le document suivant :
Kienle A., Patterson M. S., (1997) improved solutions of the steady state and the time-resolved diffusion equations for reflectance from a semi-infinite turbid medium, J. Opt. Soc. Am. A 14 246-254

-pour une géométrie semi-infinie
-pour un espace de travail dont la dimension est posée égale à 3,

-pour un point d'impact infiniment bref et d'un diamètre infiniment petit sur la surface,

-pour un point de collection sur la surface assez loin du point d'impact, et

5 - pour un milieu assez homogène où l'approximation de la diffusion de la lumière est valide et où les teneurs des absorbeurs et des diffuseurs sont homogénéisables et réductibles à deux paramètres (μ_a en mm^{-1} et μ_s' en mm^{-1}).

10 A la fin de la présente description, on donne quelques exemples de traitement et de l'intérêt des nouveaux opérateurs.

De nombreuses approches mathématiques ont été proposées dans l'art antérieur pour résoudre le
15 problème inverse des milieux turbides, aussi bien du point de vue de la mesure des moyennes des concentrations des absorbeurs et des diffuseurs que du point de vue de la moyenne des géométries des diffuseurs (granulométrie).

20 L'imagerie spectro-temporelle telle que décrite permet d'avoir accès simultanément aux distributions temporelles et spectrales et aux dérivées partielles de celles-ci ainsi qu'aux intégrales de celles-ci. Ces moyens permettent de qualifier la nature
25 statistique des milieux traversés (optiquement « moyennisables » ou non). Si des connaissances géométriques ou de diverses teneurs locales des absorbeurs et diffuseurs sont ajoutées, le problème mathématique est simplifié et peut permettre, suivant
30 les cas, de mesurer plus précisément les teneurs des absorbeurs et des diffuseurs.

Quels que soient les choix des méthodes d'analyse mathématique (méthodes de type Monte Carlo, équations radiatives, ou équations maxwelliennes par exemple), l'imagerie spectro-temporelle proposée dans
5 la présente invention procure une carte d'identité optique et empirique des milieux sondés. L'étude statistique de ses variations par l'intermédiaire des dérivées partielles permet de qualifier directement les variabilités des milieux explorés.

10 En outre, l'exploitation des photons hyperdiffusifs permet le passage de l'image spectro-temporelle à des informations quantifiées au sujet du volume étudié. Ces formations sont soit de nature géométrique (tomographie, détection de singularité)
15 soit de nature chimique (chemométrie, quantification de concentration).

L'invention se situe ainsi à deux niveaux:

1) établissement de la carte d'identité optique (images spectro-temporelles et leurs dérivées
20 partielles en longueur d'onde et en temps de vol): on se limite à un contrôle de qualité,

2) exploitation de la carte d'identité optique : on cherche à analyser le parcours des photons hyperdiffusifs pour homogénéiser les teneurs des
25 absorbeurs et/ou des diffuseurs ou décider d'établir une moyenne.

Si l'homogénéisation est valide, la concentration des absorbeurs et des diffuseurs a un sens et est quantifiable.

30 Revenons de façon plus détaillée sur l'un des problèmes que résout la présente invention.

On souhaite faire une mesure globale et *in situ* des concentrations ou des variations de concentration d'absorbeur et de diffuseur dans un milieu non limpide. De plus, l'invention vise à savoir
5 quand il est valide de parler de concentration moyenne et permet de tester l'hypothèse de l'homogénéisation.

Illustrons brièvement certaines classes de problèmes. On peut vouloir:

-mesurer une concentration de colorant dans
10 un milieu turbide, par exemple les flavines endogènes dans du lait, ou mesurer des colorants dans une suspension,

-mesurer les concentrations de divers colorants, par exemple un colorant bleu, dans du
15 fromage,

-détecter le volume de morceaux de fruits rouges (ou d'autres couleurs) dans des pots de yaourt, dans une chaîne de fabrication,

-quantifier la composition corporelle par
20 une analyse combinée de la répartition de l'eau et des graisses,

-quantifier la qualité d'un mélange, et
-détecter un polluant dans le brouillard.

Contrairement au cas d'un milieu limpide
25 contenant un seul colorant, la seule connaissance de la géométrie des points d'injection/collection de la lumière, associée à la connaissance de l'intensité initiale, ne suffit plus. Il faut d'autres données.

Dans le cas des milieux limpides, l'analyse
30 des propriétés spectrophotométriques permet de remonter à la concentration suivant la loi de Beer-Lambert.

Les appareils connus de spectrophotométrie reposent tous sur cette analyse.

Dans le cas de plusieurs colorants dont le mélange est inconnu, ou dans le cas de plusieurs colorants dont l'un est inconnu, diverses méthodes chimométriques permettent de résoudre certaines classes de ces problèmes inverses.

Les méthodes de chimométrie spectrale peuvent s'appliquer à de nombreux domaines, en particulier en biologie.

La présente invention propose une chimométrie spectrale et temporelle en mode impulsionnel et différentiel.

Dans l'invention, on prend en compte les objets qui sont diffusants ou turbides et/ou d'une complexité qui empêche l'analyse par l'optique géométrique classique (loi de Beer-Lambert).

Dans ces cas, les trajets lumineux ne sont plus assimilables à une distribution approximée par une distribution de Dirac. Les trajets de l'onde électromagnétique forment une distribution plus ou moins complexe qui est le plus souvent une inconnue.

A ce sujet, on considère trois types de problèmes:

1) vision dans des milieux troubles

En fait, tout milieu diffusant est un système polyphasique avec des dimensions proches de la longueur d'onde de la lumière avec laquelle on éclaire le milieu.

A ce propos, considérons un exemple de six milieux à 2 phases. Cet exemple est schématiquement

illustré par la figure 4 où les deux phases sont respectivement constituées par une matrice I et par un élément II.

La taille de l'élément est notée D.

5 Sur la figure 4, on a considéré six cas numérotés de A à F :

A : élément plus transparent et de même absorption que la matrice,

10 B : élément plus transparent et de plus forte absorption que la matrice,

C : élément diffusant comme la matrice et de plus forte absorption que la matrice,

D : élément plus diffusant que la matrice et de même absorption que la matrice,

15 E : élément plus diffusant que la matrice et de plus faible absorption que la matrice,

F : élément plus diffusant que la matrice et de plus forte absorption que la matrice.

Il faut en plus traiter les différents cas
20 des frontières de ces volumes (conditions aux limites absorbantes, réfléchives, d'un troisième type ou inconnues) soit entre la matrice et l'extérieur, soit entre la matrice et le sous-volume d'intérêt.

Si le milieu n'est pas homogénéisable (D
25 très supérieur à la longueur d'onde et/ou périodicité et/ou période du volume d'intérêt trop faible), alors le but est de réaliser une tomographie, en particulier de repérer un ou des sous-volumes dont les propriétés optiques sont très différentes de celles de la matrice.
30 L'exploitation de l'imagerie spectro-temporelle et de ses dérivées partielles nécessite alors des

déplacements entre le point d'impact du faisceau laser de mesure et la détection permettant l'utilisation des dérivées partielles de type espace.

2) spectroscopie dans des milieux troubles

5 L'imagerie spectro-temporelle permet de résoudre les problèmes de chimiométrie dans des milieux non transparents mais homogénéisables au sens mathématique. Pour la théorie de l'homogénéisation en particulier dans des milieux modélisables par deux
10 moyennes de manière périodique, il est recommandé de consulter le livre suivant:

N. Bakhvalov et G. Panasenko,
"Homogenisation: averaging processes in periodic media", 1989.

15 Ces problèmes de milieux polyphasiques se révèlent concerner la majorité des cas de mesures sur des objets réels en chimie, en biologie mais aussi dans de nombreux secteurs industriels (poudres, aérosols, suspensions par exemple).

20 Dans ce cas 2), le milieu d'étude peut être ramené à un ensemble périodique ou comportant un grand nombre de cellules (ou de volumes élémentaires représentatifs) du genre des six exemples A à F de la figure 4.

25 La modélisation de la géométrie et des phénomènes optiques sont l'un des facteurs-clés de la résolution des problèmes à traiter. On n'a considéré ici que des modèles simples, dits à une seule échelle, mais les différents régimes de
30 diffusion/diffraction/inductions nécessitent chacun une échelle adaptée.

3) deux types de distributions

La mesure conduit à une image spectro-temporelle qui décrit deux types de distributions:

- une distribution en temps dérivable
- 5 -une distribution en longueur d'onde dérivable.

L'unité est un nombre entier de photo-électrons uniques ou en unité arbitraire (pixels allumés).

10 Pour les milieux turbides (absorbants et très diffusants), l'analyse de ces distributions en temps repose souvent sur l'approximation de la diffusion.

Les classes de distribution spectrale
15 dépendent surtout des spectres d'absorption des colorants. Des programmes de calcul en chimie quantique permettent d'obtenir les spectres d'absorption de molécules assez simples. Sinon, des bases de données de spectres ultraviolet-visible-proche infrarouge peuvent
20 être utilisées.

A ce sujet, on se reportera à :

H.Du et al., "PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry," Photochemistry and Photobiology, 68, 141-142, (1998).

25 Les problèmes où la distribution spectrale est non monotone (existence d'un pic ou trou d'absorption ou d'un pic ou trou de transmission dans la fenêtre spectrale sondée) forment la classe la plus facile à traiter avec des dérivées partielles d'ordre
30 un et deux.

Contrairement au cas d'un milieu limpide

contenant un ou quelques colorants bien mélangés, les problèmes que l'on désire résoudre nécessitent, en plus de la distribution spectrale, la distribution temporelle de l'impulsion optique et de ses dérivées.

5 Un aspect de l'invention est la recherche de fenêtres d'intégration (des distributions spectrale et temporelle) permettant d'optimiser le rapport signal sur bruit et de faire intervenir la dynamique entre comptage de photons diffusifs et de photons ergodiques.

10 Dans l'art antérieur, les aspects de spectrométrie différentielle ont été abordés vis-à-vis de la distribution spectrale sans mode impulsionnel. De même, des études sur les distributions temporelles à des longueurs d'onde discrètes ont été faites.

15 La conjonction des apports de la spectrométrie différentielle et de l'analyse de la migration des photons constitue un aspect important de l'invention.

On donne ci-après un exemple d'un
20 dispositif conforme à l'invention, permettant d'obtenir l'image spectro-temporelle.

En ce qui concerne la source impulsionnelle, au moins deux choix techniques sont possibles:

25 a) une source d'impulsions femtosecondes ultracourtes en elles-mêmes (oscillateur ultra-court), et

b) des moyens de génération de continuum femtoseconde ou picoseconde et/ou d'amplification
30 paramétrique d'un continuum monofilament.

Le détecteur est une caméra à balayage de

fente. Au moins deux modes de fonctionnement sont possibles:

i) le mode de balayage synchrone ou mode synchro-scan

5 ii) le mode mono-coup.

La figure 5 illustre schématiquement un exemple correspondant au cas b)-i).

Le dispositif de la figure 5 comprend successivement :

- 10 - un laser femtoseconde 8,
- des moyens 10 de mise en forme de la lumière fournie par ce laser 8, cette mise en forme étant par exemple une simple lentille, la lumière ainsi mise en forme parvenant alors à un volume 11 du milieu
- 15 non limpide étudié pour y engendrer un continuum femtoseconde autorisant ultérieurement les dérivations en fonction de la longueur d'onde,
- des moyens 12 de filtrage de la lumière issue du volume 11,
- 20 - des moyens 14 de guidage de la lumière ainsi filtrée, par exemple une fibre optique,
- un polychromateur 16, qui reçoit la lumière ainsi guidée, autorisant ultérieurement les dérivations en fonction de la longueur d'onde,
- 25 - une caméra à balayage de fente 18 qui capte la lumière issue du polychromateur 16 et fonctionne en mode de balayage synchrone, autorisant ultérieurement les dérivations en fonction de la longueur d'onde et du temps de vol,
- 30 - des moyens électroniques et informatiques
- 20 de traitement des signaux électriques fournis par la

caméra 18, ces moyens électroniques et informatiques de traitement 20 étant prévus pour assurer la binarisation et le comptage des photo-électrons uniques et pour fournir l'image finale et ses dérivées partielles par rapport au temps de vol et à la longueur d'onde, et
5 - des moyens 22 d'affichage des résultats obtenus grâce aux moyens électroniques et informatiques de traitement 20.

Le temps de vol est défini comme le temps de propagation de l'impulsion lumineuse entre le point d'entrée dans le volume 11 étudié et le point d'entrée dans la caméra à balayage de fente 18.

Le dispositif de la figure 5 fournit une imagerie sur, par exemple, 640x480 pixels et dont l'image est dérivable en longueur d'onde et en temps de vol. A titre d'exemple, chaque pixel est codé sur 8 bits puis stocké sur 16 ou 32 bits. Ce nombre entier représente le nombre de photo-électrons uniques ou de pixels allumés qui sont comptés pendant un certain temps de mesure dit temps d'intégration.

Le mode analogique est également utilisable mais le mode de comptage en mode "streak camera" est plus avantageux, notamment à cause de la grande dynamique et du rapport signal/bruit élevé qu'il permet d'obtenir.

Il convient de noter que l'imagerie spectro-temporelle de fluorescence connue dans l'état de la technique, par exemple du genre de celle qui a été développée par la société Hamamatsu, donne accès à des distributions spectrales et temporelles qui sont spécifiques de l'analyse des temps de déclin de

fluorescence multicomposante.

L'imagerie spectro-temporelle de transmission, qui est mise en œuvre dans la présente invention, donne accès, quant à elle, à des
5 distributions spectrales et temporelles et à leurs dérivées partielles, qui sont spécifiques de l'analyse des modes de propagation/absorption dans des milieux non limpides.

Le problème de l'étude de l'élargissement
10 par augmentation de la diffusion de l'impulsion transmise et de l'élargissement par diminution de l'absorption de l'impulsion transmise et en particulier du front descendant est aussi de nature statistique.

Pour résoudre les deux classes de problèmes
15 qui se posent (test d'homogénéisation-sens de la moyenne d'une concentration, calcul de la concentration moyenne et de ses fluctuations), on utilise l'ensemble des informations brutes dont on dispose et surtout de l'ensemble des dérivées partielles.

Pour une distance moyenne entre le point
20 d'impact p (figure 5) de la lumière émise par le laser 8 et le détecteur, c'est-à-dire la caméra 18, ces informations brutes consistent en une image spectro-temporelle de transmission dérivable.

Contrairement à une image topographique, on
25 a alors une grandeur très différente pour chaque dimension, à savoir des longueurs d'onde (en nm) et un temps de déflexion (en ps).

Les distributions sont donc très
30 différentes.

Contrairement à une image spectro-

temporelle de fluorescence dont le but est de déterminer les temps de déclin de fluorescence de divers fluorophores [S. MOTTIN, C. TRAN-MINH, P. LAPORTE, R. CESPUGLIO et M. JOUVET, Fiber optic time-resolved fluorescence sensor for *in vitro* serotonin determination, Applied Spectroscopy, 1993, 47, 590-597], l'imagerie spectro-temporelle de transmission présente des distributions plus complexes.

A titre purement indicatif et nullement limitatif, le laser 8 utilisé a les caractéristiques suivantes :

oscillateur Ti:Sa800nm 78MHz 500mW ; chaîne CPA (Chirp Pulse Amplification) Ti:Sa pompée par un YLF 10W, permettant d'obtenir 0,7W, 1KHz, 150fs à 800nm ; génération de continuum.

Avec ces caractéristiques, la cadence est de 1000 impulsions par seconde.

On peut utiliser une caméra à balayage 18 pour laquelle le temps de chaque image est une intégration sur 33ms, ce qui correspond à 33 tirs laser.

Cependant un mode mono-coup et mono-tir reste accessible.

Deux modes de traitement final du comptage sont possible :

- 1) un seuillage et une binarisation (l photo-électron donne en moyenne moins de 5 pixels allumés), l'unité étant alors le "count", et
- 2) un seuillage puis une binarisation et une analyse morphologique visant à réduire le nombre N_p de ces pixels allumés à 1 pixel "central" allumé,

l'unité étant alors vraiment le photo-électron unique.

Ce deuxième mode nécessite un comptage adapté.

Ces deux modes existent dans l'imagerie
5 spectro-temporelle de transmission dérivable.

Pour chaque image (correspondant à une intégration sur 33ms), le taux de comptage peut être approximativement calculé:

Si la distribution est uniforme et si l'on
10 se limite à 1% de ratio de comptage pour éviter que deux photo-électrons tombent sur le même groupe de pixels et soient comptés pour un seul photo-électron, alors on obtient une valeur grossière qui est de l'ordre de $307200 \times 0,01 \approx 3000$ photo-électrons uniques par
15 image.

Si la distribution est du type "exponentielle x fonction d'Heaviside" et si l'on désire une dynamique finale de 1000, avec un ratio de comptage [1000-1] sur 415 pixels/480 pixels, on a
20 alors, sur une déflexion totale de 1100ps, une distribution $D_e(t)$ qui est uniforme sur les 640 pixels et telle que, pour toutes les longueurs d'onde :

$$D_e(t) = 1000 \times \exp(-t/t_m) \text{ avec } t_m = 1100/8 = 137\text{ps}.$$

Si l'on se limite à un ratio de comptage de
25 1% pour la zone de comptage final [1000-300], alors on a $72 \text{ pixels} \times 640 = 46080$ pixels et $46080 \times 0,01 \approx 460$ photo-électrons uniques par image.

Si la distribution spectrale $D_\lambda(x)$ n'est pas uniforme mais gaussienne et centrée sur le 320ième
30 pixel et si elle est assez large pour avoir une dynamique de 1000 sur 52 pixels, alors on peut écrire

$D_{\lambda}(x) = \exp(-((x-320)/100)^2)$ où x est le numéro de pixel.

On pourrait aussi utiliser une distribution pour l'absorption de type lorentzien ou une distribution non symétrique comme la distribution de
5 Lowry et Hudson.

A ce sujet on pourra se reporter au document suivant :

C. Sandorfy, "Les spectres électroniques en chimie théorique, Paris, Revue d'optique théorique et
10 instrumentale, 1959.

De même, on obtient 72 pixelsx220 pixels x0,01 ≈158 photo-électrons uniques par image.

Avec ces deux distributions, le comptage
15 sécurisé est très grossièrement de l'ordre de 160 photo-électrons uniques par image. Avec 30 images par seconde, on arrive à environ 5000 SPE par seconde et en moyenne 5 SPE par tir laser à la cadence de 1kHz.

Comparée à l'imagerie spectro-temporelle de
20 fluorescence, ce bref calcul illustratif démontre que l'imagerie spectro-temporelle de transmission présente un comptage sécurisé plus important.

On précise que deux approches sont possibles dans la présente invention, à savoir une
25 approche empirique et une généralisation de la spectrophotométrie de Beer-Lambert.

Dans la première approche, on ne vise que la détection et dans la deuxième approche on vise la mesure.

30 On peut relier les images spectro-temporelles dérivables et leurs dérivées à un

critère sémiologique, non optique, de nature statistique, par exemple le murissement d'un fruit, la qualité d'un procédé UHT pour le lait, les propriétés mécaniques d'un plastique diffusant, la qualité d'une
5 dispersion de céramique.

A titre purement indicatif et nullement limitatif, on a mis en œuvre l'invention pour divers objets tels que des pommes de terre, des œufs et des pommes. Dans chaque cas, on a obtenu une pile
10 d'images dérivables:

- une première image constituée par un ensemble de points dans un repère Nombre de SPE (dans un intervalle de longueurs d'onde, par exemple 700nm-725nm) en fonction de Temps (ps) et Temps macroscopique
15 (s),

- une deuxième image constituée par un ensemble de points dans un repère Nombre de SPE en fonction de Longueur d'onde (en nm), et Temps macroscopique (s),

- 20 - une troisième image dite fondamentale, constituée par un ensemble de points (nombre de SPE) dans un repère Longueur d'onde (en nm) - Temps (en ps).

Considérons maintenant la généralisation de la spectrométrie de Beer-Lambert.

25 En général, il est nécessaire d'établir un modèle mathématique de la structure du milieu à sonder. Le cas le plus simple consiste à considérer l'objet à mesurer comme un modèle en suspension isotrope homogène. Dans ce cas, de nombreux modèles
30 mathématiques (outre les méthodes du type Monte-Carlo) ont déjà été proposés et reposent surtout sur

l'approximation de la diffusion et, plus généralement, sur la théorie du transfert radiatif.

On précise que, dans le cas de deux phases non miscibles, la diffusion devient non linéaire quand
5 la fraction volumique dépasse quelques pour mille.

Dans le cas linéaire de la très faible diffusion, un équivalent de la Loi de Beer-Lambert peut être utilisé, la turbidité étant alors considérée comme une pseudo-absorbance:

10 $\text{Log } (I/I_0) = -L/L^*$ où L^* est la longueur de diffusion.

Quand ce seuil est dépassé, le régime de diffusion multiple commence.

Pour une dilution de 2% ou inférieure à 2%,
15 la diffusion simple s'applique.

Les méthodes de granulométries utilisent souvent un procédé de dilution pour revenir au cas linéaire de la diffusion simple où la théorie de Mie reste applicable.

20 Dans la présente invention, on propose de traiter des suspensions très chargées et colorées, qui autorisent des mesures in situ, sans contact et sans dilution. Dans ce cas, la généralisation de la spectrophotométrie de Beer-Lambert s'applique vis-à-vis
25 des absorbeurs avec les techniques d'imagerie proposées.

Avec la technique de spectrophotométrie impulsionnelle, on a par exemple étudié le cas de diverses concentrations d'un colorant dans du lait
30 demi-écrémé UHT. La non utilisation des dérivées partielles a souligné la difficulté d'une mesure

fiable.

On a utilisé un dispositif identique à celui qui est utilisé en spectrophotométrie classique (cuvette de 10mm, détection et collection centrées sur une face). On a utilisé une procédure séquentielle mais un mode de double faisceau serait facile à mettre en oeuvre.

L'image spectro-temporelle avec ses dérivées partielles du continuum dans l'air puis celle du lait UHT demi-écrémé non dilué sans ajout de colorant ont aussi été enregistrées. Puis on a ajouté de faibles quantités de colorant préalablement diluées dans l'eau. La détection de 50nanomoles/l de ce colorant a été obtenue.

Notons qu'en spectrophotométrie classique le spectre d'un colorant est toujours enregistré par rapport à un corps de référence qui est généralement le solvant pur. Le lait peut être considéré ici comme le solvant de référence. Le domaine spectral est choisi par rapport au pic de ce colorant mais peut être facilement transposable dans l'ultraviolet ou le proche infrarouge.

On a trouvé que le lait demi-écrémé UHT diffuse beaucoup et absorbe dans le domaine bleu-vert. La comparaison avec l'eau montre une absorption importante dans le domaine bleu-vert, qui est en partie liée aux flavines libres.

L'invention permet de mesurer ainsi la moyenne de la concentration de ces colorants endogènes sur un volume de quelques cm^3 dans l'exemple proposé. Mais des volumes plus importants (quelques dm^3) peuvent

être sondés avec une source assez puissante ou un temps de mesure assez long.

L'accès à une moyenne volumique de ce type de contrôle *in situ* est susceptible de constituer un bon index de qualité du lait.

La spectrophotométrie impulsionnelle et différentielle utilisée dans l'invention permet de mesurer une concentration d'absorbeur dans un milieu non limpide. Elle permet aussi de mesurer des concentrations de diffuseurs. En outre, elle permet de quantifier la qualité du sens de la moyenne de ces concentrations (formation d'une moyenne ou non homogénéisation).

Il convient en outre de noter que l'invention permet de réaliser une imagerie spectro-temporelle dérivable avec une seule impulsion laser-blanc, ce qui est impossible avec un système accordable à balayage.

En outre, l'invention présente l'avantage d'être une technique sans contact, permettant une mesure globale *in situ* et en ligne. Par exemple, la mesure en ligne de pots de yaourt ou d'objets diffusants peut être réalisée dans leur propre contenant.

L'invention permet en outre d'acquérir des informations sur le volume de chaque objet (et sur des sous-volumes absorbants, par exemple des morceaux de fruits), sur la qualité de la fermentation et sur la qualité visuelle.

De plus, l'invention constitue une technique rapide et fiable dans le cas d'une approche

empirique.

En fait, elle s'adresse de façon générale à la mesure des objets diffusants.

Dans le cas de mesures précises de concentrations d'absorbeurs (et/ou de diffuseurs), l'invention peut être considérée comme une généralisation de la spectrophotométrie de Beer-Lambert des milieux non-limpides, mais sans balayage et en mode impulsif, la spectrophotométrie de l'invention étant en outre différentielle.

De plus, pour la mise en œuvre de l'invention, il convient d'adapter la longueur d'impact-détection en fonction de l'importance de la diffusion et de l'absorption.

Cependant, cette adaptation n'est pas nécessaire si l'on réalise des déplacements de la source de lumière ou du collecteur.

On montre dans ce qui suit les intérêts des dérivées partielles de l'image spectro-temporelle que l'on utilise dans l'invention.

Les publications sur le transport radiatif en optique sont très nombreuses [Ishimaru, 1978; Ishimaru A., "Wave propagation and scattering in random media » NewYork, 1978.], [Mottin, 2001 ; Mottin S. et Laporte P., *Systèmes femtosecondes pour l'étude des milieux hétérogènes compartimentés absorbants et diffusants* dans "systèmes femtosecondes" Ed. P. Laporte, F. Salin et S. Mottin, Puse, pp. 295-310, 2001]. Suivant l'approximation de la diffusion bien connue, les interactions peuvent se réduire à l'équation suivante:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \langle D \rangle \nabla^2 + \langle \frac{1}{\Sigma_a} \rangle \right] (u(r, t)) = S_0(r, t)$$

- 5 $u(r, t)$ est la densité de photons (nombre de photons/mm³ ou en J/mm³).

Le milieu sondé se réduit à 2 grandeurs

- $\langle 1/\Sigma_a \rangle = \langle c\mu_a \rangle$. Cette grandeur est homogène à une cinétique du premier ordre (en ps⁻¹). Σ_a est
10 homogène à un temps. c est la constante universelle de la vitesse de la lumière dans le vide (0,3mm/ps), divisée par l'indice moyen du milieu ($n=1,4$). Et μ_a est le coefficient d'absorption en mm⁻¹.

- $\langle D \rangle$ est le coefficient de diffusivité
15 optique en mm²/ps avec $D = c\bar{D}$. $\bar{D} = (3(\mu_a + \mu_s'))^{-1}$. μ_s' est le coefficient de diffusion réduit en mm⁻¹.

- Cette approximation de la diffusion n'est utilisable que si l'on est loin des temps courts (c'est-à-dire si t est très supérieur à $(c\bar{D}^{-1})^{-1}$ et si
20 $\langle \mu_a \rangle$ est très inférieur à $\langle \mu_s' \rangle$.

- Pour un cas simple (milieu semi-infini, $\langle \mu_a \rangle$ et $\langle \mu_s' \rangle$ homogénéisables constants, un point source considéré comme une distribution de Dirac spatiale, un point de collection considéré comme une distribution de
25 Dirac spatiale, et ρ la distance entre ces deux points), l'équipe de Patterson [Kienle, 1997 ; Kienle A., Patterson M. S., Improved solutions of the steady state and the time-resolved diffusion equations for reflectance from a semi-infinite turbid medium, J. Opt. Soc. Am. A 14 246-254, 1997] a publié la solution
30 analytique. $t=0$ est l'instant de l'injection dans le

volume à partir du point source):

$$R(\rho, t) = U(t) \frac{1}{2} (4\pi D)^{-3/2} t^{-5/2} \exp\left(-\frac{t}{\Sigma_a}\right) \exp\left(-\frac{t_F(\rho, D)}{t}\right) \left\{ z_0 \exp\left(-\frac{t_F(r_1, D)}{t}\right) + z_{-1} \exp\left(-\frac{t_F(r_{-1}, D)}{t}\right) \right\}$$

5

avec $r_1 = z_0$, $z_0 = (\mu_s')^{-1}$, $r_{-1} = z_0 + 2z_b$, $z_b = 2D(1 + \underline{R_d}) / (1 - \underline{R_d})$ et $\underline{R_d} = 1,440n^{-2} + 0,710 n^{-1} + 0,668 + 0,636 n$, n étant l'indice de réfraction qui dépend de la longueur d'onde. $U(t)$ est la fonction d'Heaviside. Le temps de Fourier est noté

$$t_F(\rho, D) = \rho^2 / (4 < D >).$$

10

Pour un ρ donné, $R(\rho, t)$ est une fonction du temps de vol et de la longueur d'onde.

On peut aussi l'approximer en négligeant le rôle des conditions limites par:

15

$$rr[t_-, \lambda_-] := \beta Z[\lambda] \frac{e^{-(t/T_d[\lambda] + t_F[\lambda]/t)}}{t^{5/2}}$$

avec β constante par rapport à t et λ , $T_d(\lambda) = \Sigma_a$, $T_F(\lambda)$, toutes les deux fonctions de la longueur d'onde λ (qui sont les deux fonctions recherchées).

20

Cette solution analytique est une approximation de la distribution de probabilité de l'image spectro-temporelle. Avec le mode comptage, un ajout d'ajustement de nature poissonienne à cette solution analytique est possible.

25

Un des axes des caractères innovants de la présente invention est l'utilisation des dérivées partielles en longueur d'onde et en temps de cette

image.

Pour les cas de spectrométrie statique l'utilisation de la dérivée (dans ces cas, non partielle) est bien connue notamment pour la chimiométrie dans les milieux limpides. Dans la présente invention, dans le cadre d'une spectrométrie impulsienne (femto, pico ou nanoseconde) l'utilisation conjointe des dérivées partielles en longueur d'onde et en temps de vol est nécessaire pour les milieux non limpides.

A) L'intérêt des dérivations nième en fonction du temps de vol apparaît clairement ci-après (on ne détaille que les dérivées première et seconde) :

1) Le ratio de la dérivée partielle en fonction du temps de vol par la fonction elle-même est égal à:

$$\frac{\frac{\partial}{\partial t}(\text{image})}{\text{image}} = -\frac{1}{Ta[\lambda]} - \frac{5}{2t} + \frac{TF[\lambda]}{t^2}$$

2) Le ratio de la dérivée partielle seconde en fonction du temps de vol par la fonction est égal à:

$$\frac{1}{Ta[\lambda]^2} + \frac{5t - 2TF[\lambda]}{Ta[\lambda]t^2} + \frac{35t^2 - 28tTF[\lambda] + 4TF[\lambda]^2}{4t^4}$$

et ainsi de suite pour les dérivées nièmes.

Brièvement on peut remarquer que

a) la fonction en $t^{-5/2} e^{-(t/TA+TF/t)}$ a disparu

b) la ligne suivant λ des maxima réduits coïncide avec la solution d'une équation simple du

second degré dont la seule solution réaliste est :

$$t_{\max}[\lambda] = \frac{5}{4} Ta[\lambda] \left(\sqrt{1 + \frac{16}{25} \frac{TF[\lambda]}{Ta[\lambda]}} - 1 \right)$$

5

c) les lignes suivant λ des points d'inflexion réduits correspondent aux solutions d'une équation du quatrième degré:

10 Cette équation a toujours 4 solutions dont deux sont réelles et positives. Ces deux dernières solutions réalistes correspondent aux 2 points d'inflexion pour une seule longueur d'onde donnée.

15 B) Pour les dérivées partielles en fonction de la longueur d'onde, le problème est plus délicat car on ne connaît pas a priori les fonctions $Ta[\lambda]$, $TF[\lambda]$ et $Z[\lambda]$.

1) Néanmoins $Z[\lambda]$ et $TF[\lambda]$ sont souvent monotones car $\mu_s'[\lambda]$ l'est très souvent (avec $Z[\lambda] = 1/\mu_s'[\lambda]$ et $TF[\lambda] \approx 3/4 \rho^2 \mu_s'[\lambda]/c[\lambda]$) donc leurs
20 dérivées partielles en fonction de λ sont de même signe sur la fenêtre spectrale.

2) Par contre $1/Ta[\lambda]$ (égal à $\mu_a[\lambda]c[\lambda]$) présente tous les cas de figure des fonctions continues avec maxima et minima. Pour la fonction $\mu_a[\lambda]$ qui
25 correspond à la densité optique linéaire de la spectrométrie d'absorption des milieux limpides, une littérature abondante a déjà traité l'intérêt des dérivations nièmes (dérivations non partielles) et les méthodes d'analyse dédiées. Ces approches sont limitées

à un vecteur spectral à une dimension et jamais étendues à une image spectro-temporelle à deux dimensions avec un temps de vol comme seconde coordonnée. L'une des activités innovantes ici
 5 clairement et analytiquement précisée, élargit ces méthodes aux dérivées partielles dans le cas d'une imagerie d'absorption spectro-temporelle des milieux non limpides.

C) De plus, un exemple d'utilisation d'une
 10 dérivée partielle croisée est la dérivation suivant λ consécutive à la dérivation suivant le temps de vol. Cette dérivée s'annule pour les lignes des maxima réduits.

15
$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\frac{\partial}{\partial t} (image)}{image} \right) = 0$$

On obtient une écriture très simple:

20
$$\frac{\partial(\mu_a[\lambda]c[\lambda])}{\partial \lambda} = \frac{3}{4} r^{2t-2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\mu_s'[\lambda]}{c[\lambda]} \right)$$

Si l'on néglige les variations de la vitesse moyenne de propagation en fonction de λ alors $c[\lambda]=c$.

Ainsi pour les lignes des maxima réduits
 25 l'importance de la grandeur adimensionnalisée $\Omega=3/4p^2/(ct)^2$ est claire:

$$\frac{\frac{\partial(\mu_a[\lambda])}{\partial\lambda}}{\frac{\partial(\mu_s'[\lambda])}{\partial\lambda}} = \Omega$$

Dans toutes ces méthodes, l'image spectro-temporelle n'est considérée que comme un moment d'ordre
 5 zéro là où tous les auteurs ne la manipulent (par exemple passage au Log(image)) qu'en elle-même sans opérateurs de dérivation partielle. Ce sont les dérivées partielles qui révèlent le mieux la nature de cette imagerie.

10 Ainsi nous venons de voir un exemple de méthode utilisant les rapports entre les dérivées partielles et l'image elle-même. Finalement l'extraction de la donnée recherchée, la fonction $\mu_a[\lambda]$, ou quelques points exceptionnels (maxima,
 15 minima, zone de pente maximum, points d'inflexion...) d'un milieu non limpide s'opère via les procédés proposés dans la présente invention. Si l'étude du milieu est plus physique (recherche de $\mu_s'[\lambda]$ et points exceptionnels) alors les approches sont aussi du même
 20 ordre. Si le but est l'étude complète du milieu non limpide alors les procédés de l'imagerie spectro-temporelle différentielle permettent aussi de qualifier et quantifier en même temps $\mu_a[\lambda]$ et $\mu_s'[\lambda]$ et les points exceptionnels.

25 On vient donc de montrer, dans un langage mathématique approprié, les intérêts des dérivées partielles de l'image spectro-temporelle.

Il convient de noter que pour la mise en œuvre de la présente invention, on peut utiliser une ou

plusieurs implusions lumineuses monochromatiques, pour éclairer le milieu non limpide, et acquérir au moins une image spectro-temporelle de transmission à partir de ce milieu, en réalisant un balayage spectral.

5 Mais on peut aussi utiliser une ou plusieurs impulsions lumineuses à large spectre, pour éclairer le milieu non limpide, et acquérir au moins une image spectro-temporelle de transmission à partir de ce milieu, sans balayage spectral.

10 Par « impulsion lumineuse à large spectre », on entend une impulsion lumineuse dont le spectre est supérieur ou égal à la fenêtre spectrale des moyens d'acquisition, à savoir le polychromateur et la caméra à balayage de fente dans un exemple donné
15 plus haut.

REVENDICATIONS

1. Procédé de spectrophotométrie différentielle, pour analyser un milieu non limpide (11), ce procédé étant caractérisé en ce que :

5 - on éclaire le milieu non limpide par au moins une impulsion lumineuse permettant l'utilisation ultérieure de la dérivée partielle, en fonction de la longueur d'onde, d'au moins une image spectro-temporelle de transmission acquise à partir du milieu
10 ainsi éclairé,

 - on acquiert, à travers au moins un collecteur de lumière, à partir du milieu ainsi éclairé, au moins une image spectro-temporelle de transmission, en mode comptage permettant l'utilisation
15 ultérieure des dérivées partielles de l'image en fonction de la longueur d'onde et du temps de vol de l'impulsion lumineuse, et

 - on traite l'image et ses dérivées partielles en fonction de la longueur d'onde et du
20 temps de vol pour acquérir des informations sur le milieu non limpide.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on exploite, en vue de qualifier le degré d'homogénéisation du milieu sondé (11) ou de détecter
25 une singularité d'absorption et/ou de diffusion, les dérivées partielles liées aux variations en temps de vol et en spectre des photons diffusifs et ergodiques non absorbés sur un large domaine spectral par le milieu, ces photons diffusifs et ergodiques étant émis
30 par le milieu lors de l'éclairement de celui-ci.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on utilise conjointement les dérivées partielles liées au temps de vol de l'impulsion lumineuse et aux données spectrales pour établir une carte d'identité spectro-temporelle du milieu non limpide (11).

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on éclaire le collecteur sans sonder le milieu (11) et en même temps le milieu non limpide par une ou plusieurs impulsions lumineuses autorisant une imagerie spectro-temporelle dérivable par rapport à la longueur d'onde et au temps, à deux pics simulant un double faisceau.

5. Dispositif de spectrophotométrie différentielle, pour analyser un milieu non limpide (11), ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- une source lumineuse impulsionnelle (8) pour éclairer le milieu non limpide et permettant l'utilisation ultérieure de la dérivée partielle, en fonction de la longueur d'onde, d'une image spectrale et temporelle de transmission acquise à partir du milieu ainsi éclairé,

- des moyens (18) d'acquisition, à partir du milieu ainsi éclairé, d'une image spectrale et temporelle de transmission, en mode de comptage, permettant l'utilisation ultérieure des dérivées partielles de l'image en fonction de la longueur d'onde et du temps de vol de l'impulsion lumineuse, et

- des moyens (20) de traitement de cette image, considérée comme le moment d'ordre zéro, et de ses dérivées partielles en fonction de la longueur

d'onde et du temps, pour acquérir des informations sur ce milieu.

6. Dispositif selon la revendication 5, dans lequel la source lumineuse impulsionnelle (8) comprend des moyens de génération non linéaire d'impulsions lumineuses femtosecondes ou picosecondes permettant l'utilisation de la dérivée partielle en fonction de la longueur d'onde.

7. Dispositif selon la revendication 5, dans lequel la source lumineuse impulsionnelle comprend des moyens (8) de génération et d'amplification de continuum femtoseconde ou picoseconde ou nanoseconde d'un continuum, le continuum permettant directement l'utilisation de la dérivée partielle en fonction de la longueur d'onde.

8. Dispositif selon la revendication 5, dans lequel les moyens d'acquisition (18) comprennent une caméra à balayage de fente en mode comptage.

9. Dispositif selon la revendication 5, dans lequel les moyens d'acquisition comprennent une caméra (18) à balayage de fente de comptage de photo-électron unique en mode d'opération monocoup ou en mode d'opération synchro-scan ou en mode analogique.

10. Procédé de spectrophotométrie différentielle selon la revendication 1, permettant l'établissement d'une véritable carte d'identité optique du volume sondé, c'est-à-dire d'une fidèle signature de la nature statistique du milieu (11) vis-à-vis des teneurs plus ou moins homogènes des diffuseurs et des absorbeurs, cette carte d'identité optique étant sous la forme d'une ou plusieurs images

spectro-temporelles permettant d'avoir accès
simultanément aux distributions temporelles pour une
fenêtre spectrale donnée, aux distributions spectrales
pour un intervalle de temps donné, aux dérivées
5 partielles de ces deux distributions ainsi qu'à leurs
intégrales.

11. Procédé de spectrophotométrie et
tomographie selon la revendication 1, dans lequel on
utilise conjointement les dérivées partielles, par
10 rapport à la longueur d'onde, au temps de vol et à
l'espace, des images spectro-temporelles et des modes
monopoints avec balayage spatial ou des modes
multipoints commutés des zones d'injection et/ou des
zones de collection de la lumière, l'utilisation des
15 dérivées partielles de type espace étant alors possible
et permettant de traiter certains cas de densité non
constante dans le volume sondé, ce procédé de
tomographie avec des différentielles d'image spectro-
temporelle permettant, d'une part, un repérage d'une
20 singularité de la concentration d'absorbeurs et/ou de
diffuseurs et, d'autre part, une identification
moléculaire de ces absorbeurs, les injections et
collections de la lumière pouvant être réalisées soit à
la surface soit au sein du volume.

12. Procédé de spectrophotométrie
différentielle selon la revendication 1, dans lequel on
utilise conjointement les dérivées partielles, par
rapport à la longueur d'onde et au temps, de l'imagerie
spectro-temporelle de transmittance et le mode de
25 comptage par binarisation de l'image puis détection
d'une zone de pixel attribuable à un photo-électron et

réduction de cette zone à un seul pixel allumé, ou à une échelle subpixel, afin d'augmenter la dynamique et de qualifier la mesure en photo-électron unique.

13. Procédé de spectrophotométrie selon la
5 revendication 1, dans lequel on exploite, en vue de mesurer de très faibles variations d'un absorbeur, les dérivées partielles en temps et en longueur d'onde de la queue temporelle liée aux photons ergodiques diffusés par le milieu (11) lors de l'éclairement de
10 celui-ci.

14. Procédé de spectrophotométrie différentielle selon la revendication 1, dans lequel on exploite, en vue de mesurer ou d'homogénéiser des teneurs d'absorbeurs et/ou diffuseurs, l'imagerie
15 spectro-temporelle et les opérateurs $\partial/\partial t$, $\partial^2/\partial t^2$, $\partial/\partial \lambda$, $\partial^2/\partial \lambda^2$, $\partial^2/\partial t \partial \lambda$ jusqu'aux ordres supérieurs, ces opérateurs s'appliquant à l'image spectro-temporelle.

15. Procédé de spectrophotométrie différentielle selon la revendication 1, dans lequel on
20 utilise conjointement les fluctuations des images spectro-temporelles de transmittance et les opérateurs associés afin d'effectuer des mesures dynamiques d'opacimétrie, de colorimétrie et de granulométrie.

1 / 2

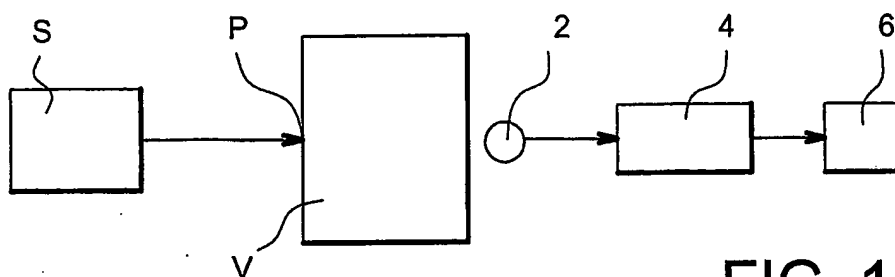


FIG. 1

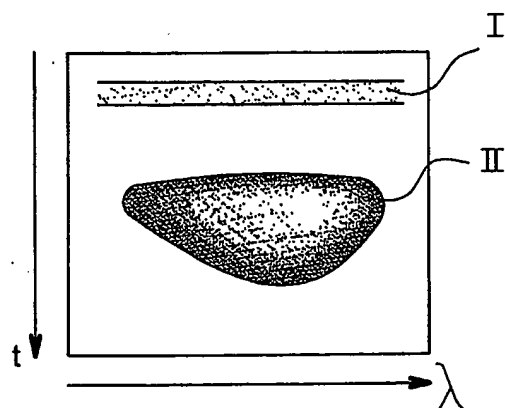


FIG. 2

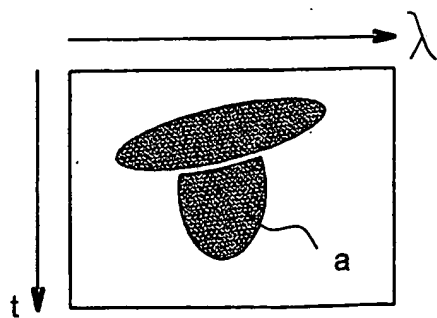


FIG. 3

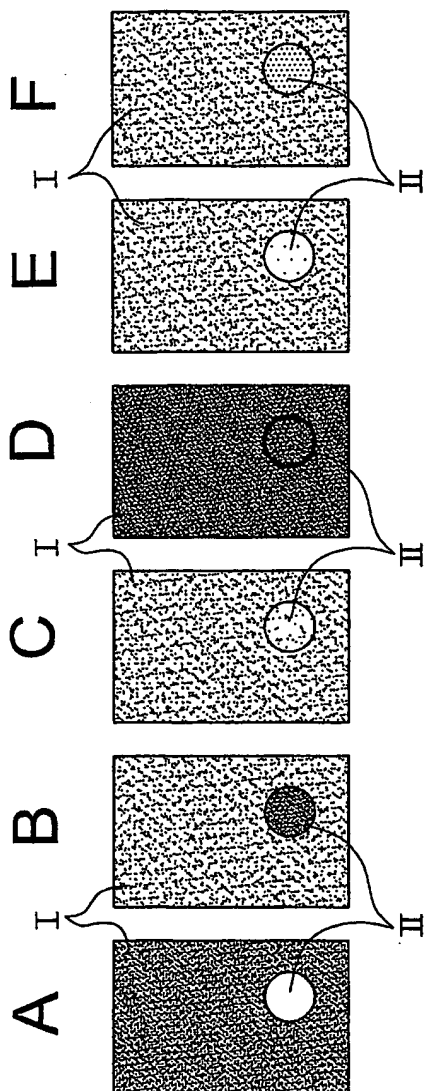


FIG. 4

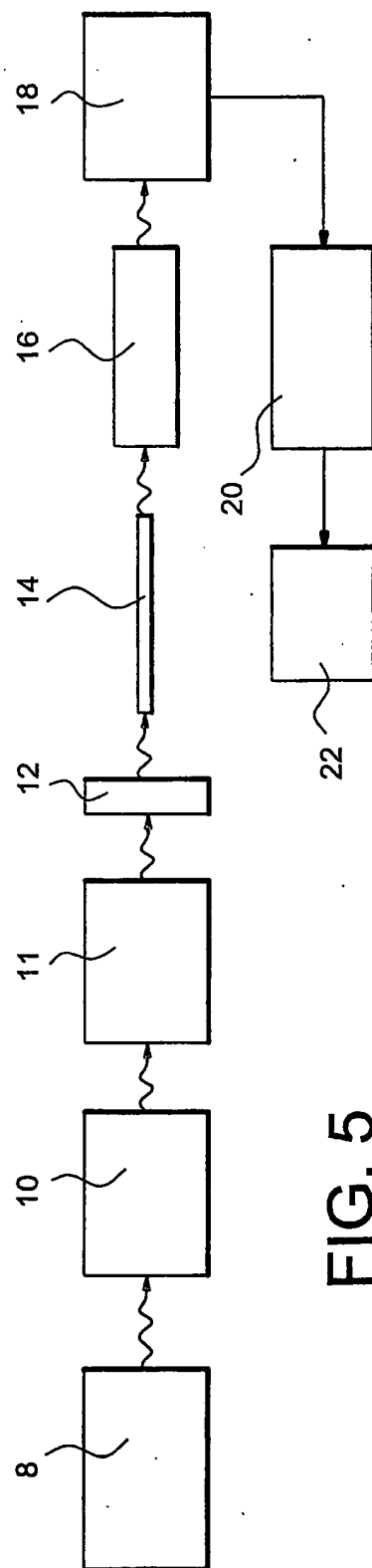


FIG. 5